滋賀大学教育学部紀要　自然科学
No. 61, pp. 9–22, 2011

電子線マイクロアナライザーによるカソードルミネセンス測定法の検討

中野聰志*・河野俊夫**・高谷真樹***・鹿山雅裕****

Cathodoluminescence measurement using a new system of an electron microprobe analyzer

Satoshi NAKANO*, Toshio KOHNO**, Masaki TAKAYA***
and Masahiro KAYAMA****

Abstract

A new system of an electron microprobe analyzer was installed at the Faculty of Education of Shiga University in March 2011. It has a new device to measure cathodoluminescence (CL) spectra, consisting mainly of a photomultiplier ditector and a monochromatic grating unit. CL spectral measurements of minerals, especially alkali feldspar, have been conducted under various conditions using this system. The appropriate conditions of experimental measurements were examined for the mantled alkali feldspar from the Tanakami small pegmatites. This report gives basic information on the effects of accelerating voltage, electron probe current, measurement mode (scan and spot) to the CL of mineral samples.

Key words: EMPA, CL, photon counting, Tanakami, alkali feldspar

は　じ　め　に

鉱物のカソードルミネセンス（以下、CL）を用いた研究が、多くの地質科学分野において進展している。最近では、惑星科学においても鉱物の CL が注目され、地球科学分野と比べその研究報告が少ないため今後の発展が期待されている。研究例を挙げると、光学顕微鏡その他の手段ではできない石英の複雑な累帯構造（ゾーニング）の CL 観察を行うことにより、花崗岩体の熱史が詳細に解析されている（たとえば、Müller et al., 2000; Müller et al. 2010）。このような研究方法は、流紋岩中のアルカリ長石斑晶にも適用されて、マグマチャンバーの熱史の解析に貢献している（Ginibre et al., 2002; Słaby et al., 2008; etc.）。一方、方解石や苦灰石等の炭酸塩鉱物についての CL 像観察も、後背

*滋賀大学教育学部理科教育講座（Department of Natural Science, Faculty of Education, Shiga university, Hiratsu 2-5-1, Otsu 520-0862, Japan）**滋賀大学教育学部大学院教育学研究科共同研究員（Joint Researcher of Graduate School of Education, Shiga University.）***京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学教室博士後期課程（Doctoral Course, Department of Geology and Mineralogy, Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyou-ku, Kyoto 606-8502, Japan）****広島大学院理学研究科地球惑星システム学専攻（Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashihiroshima 739-8526, Japan）
連絡者：中野聰志（E-mail：nakano@edu.shiga-u.ac.jp）

地推定や続成作用の解明に用いられ、当初の光学顕微鏡 CL から近年での電子顕微鏡 CL へと進展している（Lee et al., 2005）。さらにジルコンは顕著な発光鉱物であることが知られており、その CL 特性は放射線量に関係することから年代測定の前処理として CL 像による累帯構造の観察が試みられている（Nasdala et al., 2002）。

鉱物の CL 研究は、CL 解析手法に関するもの、各鉱物の CL 発光についての要因を特定するもの、花崗岩体中における石英の熱史解析に代表される地質学的な観点から CL 像解析を行うもの等に分けられる。これまで、鉱物を対象にした CL の地質学的研究は、光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡という手段を問わず主として CL 像観察に基づいて行われてきた。一方、発光要因の研究は、地質学的観点からの研究内容を含むが、主としてスペクトル解析を行って研究が進められている。なお、これまでの鉱物の CL スペクトルの解析法あるいはそれらにより解析されたデータが、それぞれに整理されて既に公表されており、それらを有効に活用できる（Marshall, 1988; Mariano, 1988; Walker, 1994; Götze, 2000）。

CL の解析手法に関しては、塚本（1994）に簡潔にまとめられている。顕微鏡をベースにした CL 装置（以下 CL 顕微鏡）は、主に冷陰極型からなり CL 観察手段としては非常に簡便である。直接 CL カラーが目視できるのが最大の利点である。しかし、スペクトル測定ができない、分解能が悪い等の難点がある。一方、熱陰極型に相当する電子線マイクロアナライザー（以下、EMPA（Electron microprobe analyzer）：これまではEPMA（Electron probe microanalyzer）とされることが多かった）をベースにした EMPA-CL あるいは走査型電子顕微鏡をベースにした SEM-CL 解析装置は多くの改良がなされ、最近はその活用が一段と進んでいる。顕微鏡 CL に比べると、一般的には CL カラーの目視はできず操作も簡便ではないが、はるかに微細な領域（μm サイズ）の正確な CL 像を観察できる利点がある。また、CL の発光要因の研究のためには、CL 像のみならず同じ領域での各種元素の濃度分布パターンを調べることが非常に有効なため、EPMA-CL はより利便性が高い。多くの場合発光因子として働く不純物元素は数十 ppm 程度でも可視できるほど十分に発光に寄与するため、SEM-CL でも可能であるが、EPMA での測定の方がより良い。SEM-CL 及び EMPA-CL においては、像観察のみのタイプと像観察とともに CL スペクトルを取得できるタイプがある（高倉ほか、2001）。地質学的あるいは岩石記載学的研究においてはスペクトル解析が必ずしも必要ではない場合もあるが、発光要因を検討する研究には CL スペクトル解析が必須であり、今後は発光特性を定量的に扱うことのできるスペクトル測定とその解析が必要不可欠である（Kayama et al., 2010）。CL スペクトルを取得する機器として、これまで一般的には主として光電子増倍管（フォトマルティプライアー）と回折格子を組み合わせたものが主流であるが、最近では CCD 分光器を用いた装置も利用され始めている。

筆者の一人（中野）は、長石類を対象に 10 年ほど前から国内他大学（京都大学、岡山理科大学）の協力を得て CL 像観察を始めた。対象としたチリ・パタゴニアアンデス・バルマセーダ閃長岩体中のアルカリ長石についての研究成果のいくつかは既に公表した（Nakano et al., 2005; Kayama et al., 2010）。一方、筆者たちは、CL スペクトルと比較検討可能な蛍光（PL（photo luminescence））スペクトルの測定（特に補正法）に取り組んできた（河野ほか、2011）。その過程で、PL 測定の対象であった田上ペグマタイト産アルカリ長石をはじめいくつかの長石試料について予察的に CL 観察も行ってきた。

今回（2010 年度）、滋賀大学教育学部に、旧来の EMPA（JEOL JXA8800M）の後継機として新規に EMPA（JEOL JXA8230）が導入された。本機には、光電子増倍管と回折格子型モノクロメーターを組み合わせた CL 解析装置が付属している。本 CL 解析装置では CL マッピングとともに各種 CL スペクトルが取得できる。国内では鉱物の CL スペクトルデータを公表している研究機関はほとんど無い一方、世界的には CL スペクトル解析の鉱物科学への応用

が普及してきた。したがって、本装置の機能を生かした解析法を確立し各種鉱物のスペクトル解析を行うことが必要とされている。本報では、CL スペクトルパターンを得るために、導入以来主として行ってきた解析法検討のための基礎的データを取りまとめた。地質学分野において、鉱物についてのスペクトル測定を行ってきた国内での研究機関は筆者達が知る限り岡山理科大学のみであり（池永ほか、2000；鹿山ほか、2005；Kayama et al., 2010；等）、本学部での鉱物 CL スペクトル解析は今後の研究に積極的な意義を有する。

アルカリ長石 CL 解析の研究史（概要）

長石類の CL 研究については、Marshall（1988）や Götze（2000）等のレビューに詳しくまとめられている。日本では、アルカリ長石及び斜長石についての CL 研究について、測定装置・測定方法・発光要因を中心として鹿山（2007）及び鹿山・西戸（2008）に詳しくまとめられている。ここでは、以下に、微細組織（たとえばパーサイト）を解析する鉱物学的方法としての CL 法の応用の観点から筆者たちが重要であると考えた研究を紹介する。最近では、更なる岩石学的観点からの長石微細組織（主としてゾーニングの解析）への CL 法の応用も進展しているが、ここでは省略する。

Smith and Stenstrom（1965）— EMPA-CL —は、最初に長石類の CL 発光について、岩石学的な手法として有効であることを報告した。この論文中に、赤・青の CL カラーを示す長石類の顕微鏡写真が公表されている。

Rae and Chambers（1988）— CL 顕微鏡—は、南グリーンランドの閃長岩中のアルカリ長石（パーサイト）と曹長石について、赤と青の CL カラー発現を微細組織との関連づけ交代作用をその要因とした。青色発光の要因として Ti に言及した。

Finch and Walker（1991）は、南グリーンランドの閃長岩（パーサイト岩）のアルカリ長石の CL カラー（赤と青）と微細孔隙率（microporosity）との関係を明らかにした。彼らは、微細孔隙（micropore）の多い二次的に生成したマイクロパーサイト部分が赤く発光し、熱水反応を免れたクリプトパーサイト部分が青く発光している事実に基づいて、初生的な青色発光のアルカリ長石が低温での熱水反応により赤く発光するパーサイトに変わることを強調した。

Dempster et al.（1994）— CL 顕微鏡—は、ラパキビ花崗岩中のラパキビマントルゾーニングを示すアルカリ長石と斜長石の CL カラーを詳しく報告した。アルカリ長石については明るい淡青発から暗い紫発光さらに青発光へのカラー変化、斜長石については組成変化に対応した淡桃から褐色・淡赤・濃赤への CL 発光色の変化があることを示した。

Finch and Klein（1999）— CL 顕微鏡＋専用熱陰極型 CL 装置—は、南グリーンランドの閃長岩アルカリ長石について、CL スペクトル分析に加えて SIMS 解析及び EPR 解析等を行い、青色 CL と赤色 CL のスペクトルパターンを比較した。双方ともに赤色発光の強度は強いものの青色の場合は相対的に青色発光強度が強くなっていることを示すとともに、青色発光の要因は Al-O-Al 構造欠陥であることを示した。

Götze et al.（2000）— CL microscopy and spectroscopy —は、CL 各色の発光要因を次のように整理した：青＝ Al-O-Al・Ti^{4+}・Eu^{2+}・Cu^{2+}、青緑＝ Ga^{3+}、緑黄＝ Mn^{2+}、赤～赤外＝ Fe^{3+}。

Krbetschek et al.（2002）は、アルカリ長石系列の組成変化に伴い赤色発光のピーク波長が変化することを示した。ただし、試料数が少ないため今後の検討が待たれる。

Nakano et al.（2005）— CL 顕微鏡—は、冷陰極型顕微鏡のルミノスコープを用いた観察により、チリ・バルマセーダの閃長岩アルカリ長石が複雑多様な CL 発光を示すことを報告した。また、CL カラーの変化（特に赤色発光の変化）が、熱水反応による微細組織と関係し、それぞれ鉄の含有量に大きく支配されていることに言及した。

Lee et al.（2007）— EMPA-CL —は、グリーンランド・クロッケン閃長岩中のアルカリ長石の CL 特性を、EMPA に取り付けた CCD 分光器を使用して元素マッピングと同期させ詳細な

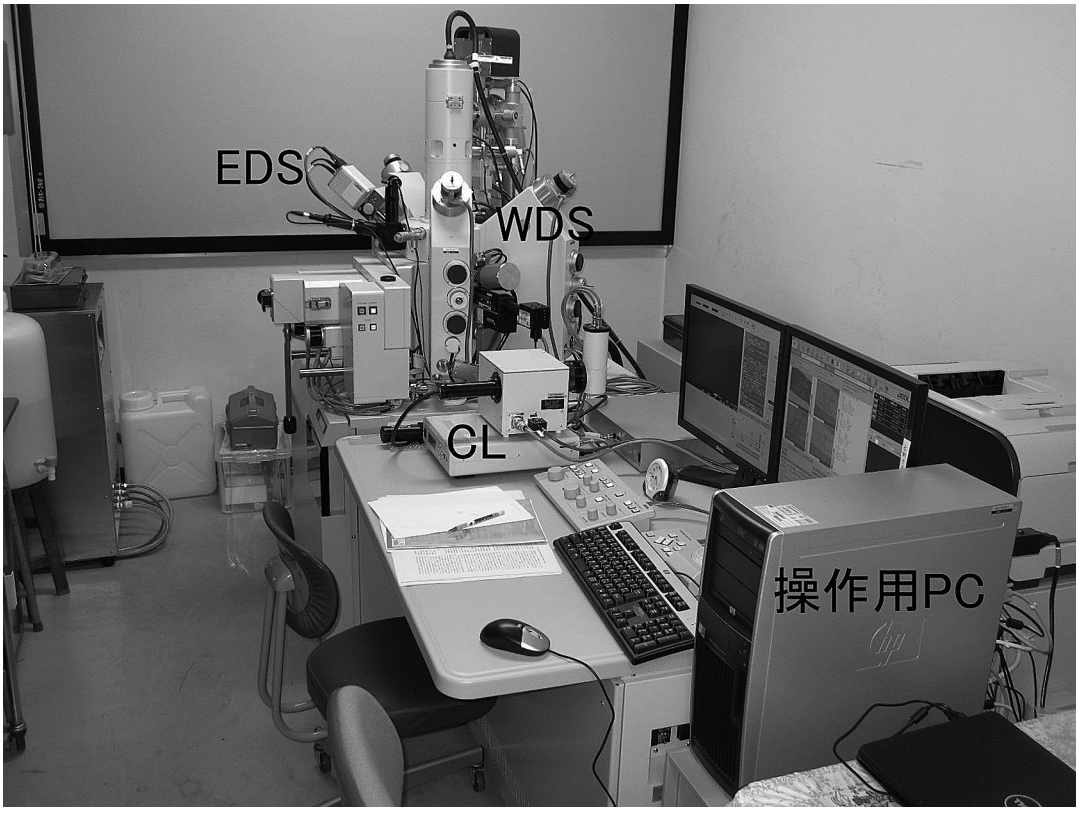
得たCLスペクトル・マッピングデータに基づいて、詳しく解析した。これまで言われてきた初生的なクリプトパーサイト部分は青色発光が強く、熱水反応で生じたパーサイト部分は赤色発光が強くなることを確認するとともに、パッチパーサイトを構成する2相における（特に曹長石相における）細かいCLゾーニングパターンの存在を明らかにした。また、それらの詳しいスペクトルパターンを示し、青色と赤色ピークの発光強度の変化がそれぞれTi含有量とFe^{3+}含有量の変化と対応しているとした。

Parsons et al.（2008）―EMPA-CL―は、上記Lee et al.（2007）の研究を発展させて、検出限界以下の場合も含めて微量（数10ppm）のTiが青色発光のactivatorであることを示した。

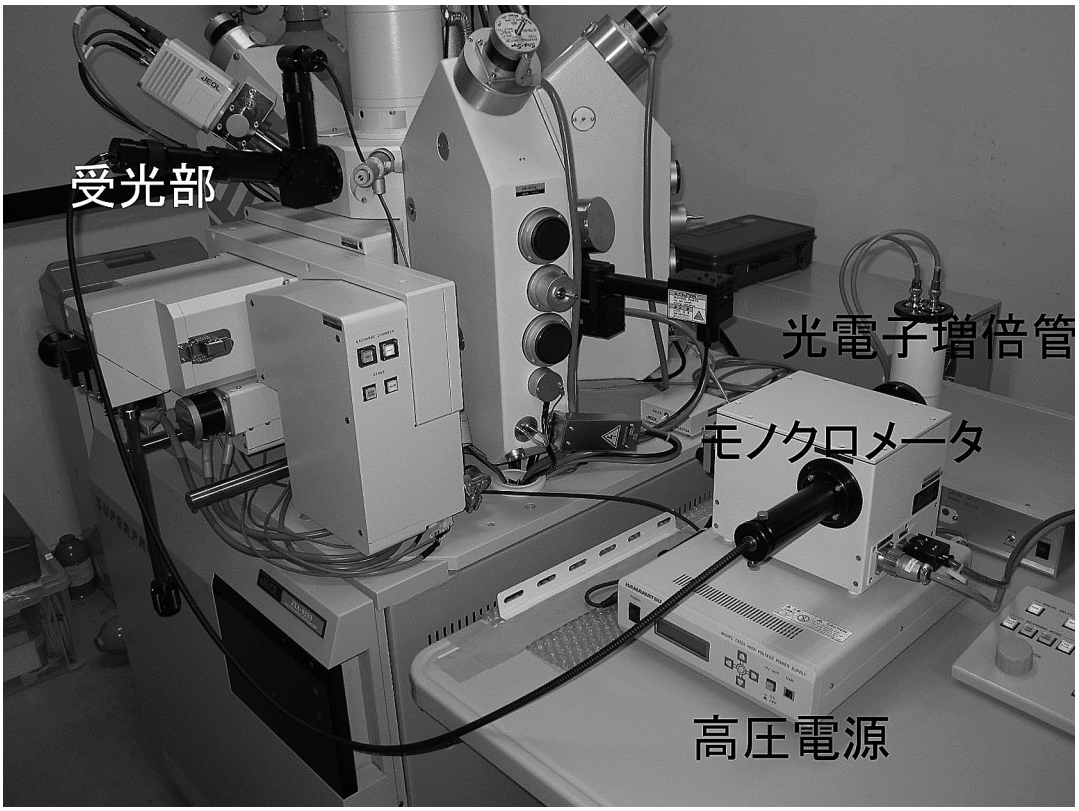
Kayama et al.（2010）―SEM-CL―は、チリ・バルマセーダの閃長岩アルカリ長石（Nakano et al., 2005）に見られる複雑なCL発光の変化を微細組織に対応させて解析し、青色ピークと赤色ピークの双方についてピーク分離を行い、それらの発光要因の詳細に検討した。その結果、青色ピークは二つの発光成分からなること、それらはそれぞれAl構造欠陥とTiが要因であることを示した。本論文の意義は、上記解析結果に加えて、これまでのCLスペクトル解析により報告されたスペクトルピーク波長を適切に評価し、それらの発光要因の整理を行うとともに、得られたCLスペクトルの感度補正の重要性を指摘した点にある。

新規導入EMPA（JXA8230）の機器構成

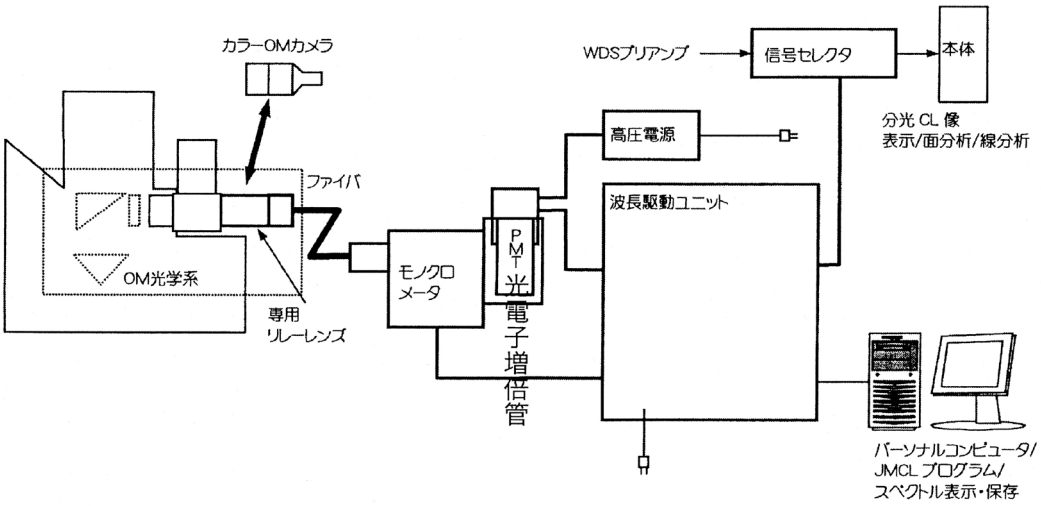
新規に滋賀大学教育学部に設置されたEMPAは、日本電子社製JXA8230である（第1図）。本機は、4チャンネルの波長分散型分光器と1台のエネルギー分散型分光器（液体窒素冷却不要のSDD）を備えている。それに、光電子増倍管（フォトマルティプライアー）と回折格子を組み合わせたCL分析装置が付属している（第2図）。本CL装置によるCL強度は、フォトンカウンティング方式によって記録される。



第1図. JXA8230の装置全体の写真.



第 **2** 図．JXA8230 に付属している CL スペクトル測定装置の写真．



第 **3** 図．日本電子分光型 CL システムのブロック図（「日本電子取扱説明書」から引用：一部加筆）．

光電子増倍管は浜松フォトニクス社製 Model: R955P であり、回折格子型モノクロメータはリツー社製 Model: MC-10DG である。後者は、同じくリツー社製 駆動ユニット Model: DU-2S によって最小 1 nm の分解能で 300 ～ 900nm の範囲で駆動できる。これにより、1 nm 毎の特定波長による CL フォトンカウンティングが可能になっている。スリット幅は、0 ～ 3 mm（1 mm が約 7 nm の波長に対応する）の範囲で可変である。条件を変えての各波長及びパンクロでの CL カウンティングとモノクロでの CL スペクトル測定は、データ処理用 PC に組み込まれている CL 解析用アプリケーションソフト（JMCL）によって行うことができる（第 3 図）。

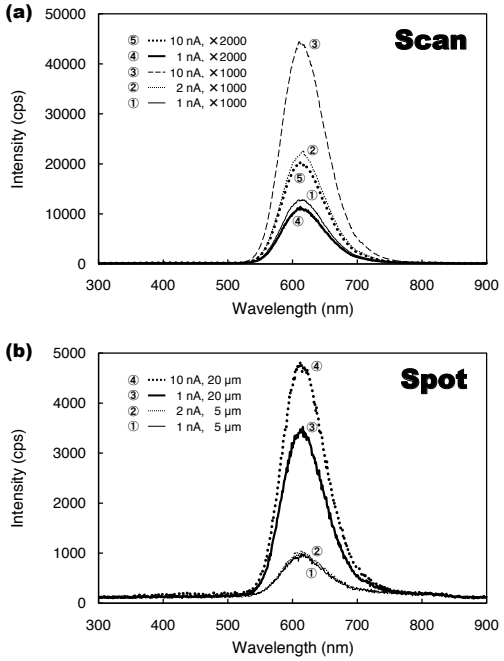
本装置による CL スペクトル測定のための基本的条件

CL 装置によるスペクトル測定は基本的に次の設定で行い、得られた結果を JMCL ソフトにより解析した：波長ステップ 1 nm、各波長におけるフォトンカウンティング時間 500ms、各波長における待ち時間 100ms、測定波長範囲 300-900nm、回折格子スリット幅 3 mm（一部、比較のために 1 mm）。EMPA 本体における測定条件は、次の通りである：加速電圧 15kV ないしは 20kV、プローブ電流 1×10^{-9}（1nA）～ 5×10^{-8}A（50nA）、スポット測定の場合 5 ～ 20μm（ビーム径）、走査モード測定の場合 1,000 倍（一辺約 120μm）ないしは 2,000 倍（一辺約 60μm）。これらの条件を適宜変えて、CL 用標準試料及び田上ペグマタイト産マントル長石（河野ほか、2008）を対象にスペクトル測定を行い、本装置による鉱物についての最適な測定条件を明らかにすべく得られた測定結果を比較検討した。

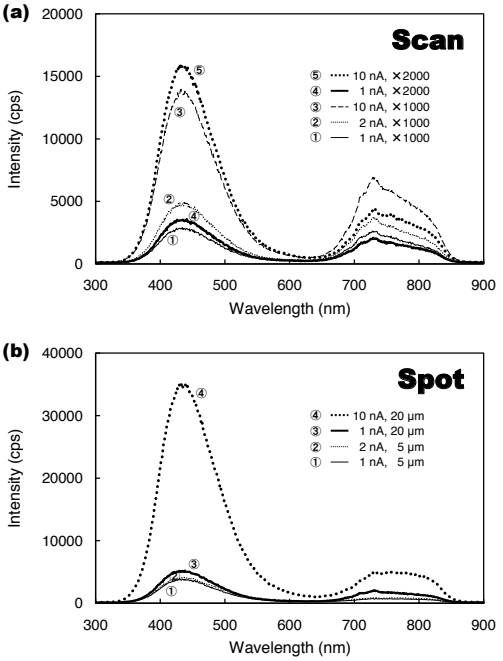
CL 用標準試料のスペクトル測定

これまでの文献で報告された CL スペクトルの測定条件を検討したところ、標準的な条件はなく、CL 装置を有するそれぞれの研究機関独自の測定条件が採用されていることが判明した（MacRae and Wilson（2008）参照）。それらの各測定システムが各々異なるため、CL スペクトル測定の結果を同一基準で比較するのは容易ではない。それぞれの装置には固有の感度特性があり、測定条件によっても記録される CL 強度は異なる。これまで公表されてきた CL 及び関連のスペクトルにおける同一鉱物、同一発光要因と考えられるピーク波長についても、異なる値が報告されている（MacRae and Wilson, 2008）。このような公表データの比較検討の問題については、Kayama et al.（2010）が詳しく言及している。したがって、今後本装置による測定データを公表するためには、本装置における測定の特性を明らかにおく必要がある。各研究機関によるデータ公表に当たっては、使用した装置の特性、測定条件およびデータ処理（感度補正）等を明らかにしたうえで行われることが必要であろう。今回その検討作業として、以下の測定を CL 標準試料（発光要因が明確であり、顕著な CL 発光を有する鉱物、またその CL スペクトルが多様かつ特徴的であるという意味である）について行った。それらの測定結果を述べる。使用した CL 用標準試料（鏡面研磨ディスク）は、次の 3 試料である：含マンガン方解石（Nuevo Leon, Mexico）、ホタル石（Rogerley, UK）、ペリクレース（合成 MgO：タテホ化学工業社製）。方解石は強い橙色領域の発光を示し、蛍石とペリクレースは強い紫～青色領域の発光を示す。

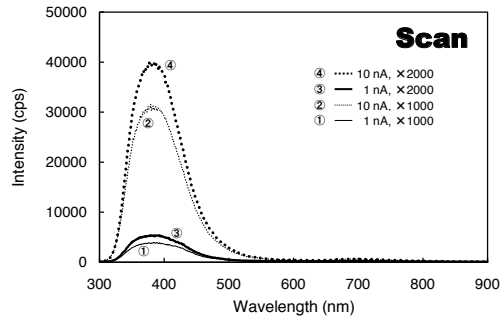
まず、加速電圧を 20kV に設定し、プローブ電流 2 ～ 20nA の範囲において、スポットとスキャンの両モードの条件下でビームと倍率を変えて、スペクトル測定を行った。次いで、加速電圧を 15kV に設定し、20kV ほど綿密ではないがプローブ電流と照射面積を変えて、スポットとスキャンの両モードでスペクトル測定を行った。さらに、上記条件設定変更に対応させて、回折格子のスリット幅を通常の 3 mm（波長幅約 21nm）に設定した場合と 1 mm（波長幅約 7 nm）にした場合の両方について、スペクトル測定を行った。以上の測定条件は標準試料ごとにできるだけ共通に設定するように努めたが、時間的な制約のため、実際は標準試料ごとに測定条件の設定が異なる場合があった。



第 4 図. 加速電圧 20kV でのマンガン方解石についての標準測定条件での各スペクトルのパターン比較図 .
a: スキャンモード，b: スポットモード.



第 6 図. 加速電圧 20kV でのペリクレースについての標準測定条件での各スペクトルのパターン比較図 .
a: スキャンモード，b: スポットモード.



第 5 図. 加速電圧 20kV でのホタル石についての標準測定条件でのスペクトルのパターン比較図 .

1）加速電圧 20kV の場合

プローブ電流 1 nA ～ 20nA、スリット幅 3 mm、測定モード；スポットモード（ビーム径 5 μm ～ 20μm 可変）またはスキャンモード（倍率 1,000 または 2,000）により得られた CL スペクトルを 3 種類の標準試料ごとに、第 4 図～ 6 図に示した。

a. スキャンモードの倍率を変化させた場合（他の条件は同じ）

含マンガン方解石の場合、同じプローブ電流であれば、倍率 1,000 の場合の方が倍率 2,000 の場合よりも発光強度が高い（第 4 図 a）。すなわち、照射面積が大きい方が、より強く発光をする。しかし、ホタル石とペリクレースの場合は、短波長側の発光において逆の結果が得られ、2,000 倍の方がわずかであるが発光強度が高い（第 5 図、第 6 図a）。一方、ペリクレースの長波長側の発光（第 6 図a）においては含マンガン方解石の場合（第 4 図a）と同じ変化傾向を示す。いずれの場合も、スペクトルパターンの違いはほとんどない。

b. スキャンモードの倍率を一定にしてプローブ電流を変化させた場合

同じ倍率では、プローブ電流が大きい方がより強く発光をするものの、そのスペクトルパターンにほとんど変化はみられない（第 4 図a、第 5 図、第 6 図a）。

c. スポットモードでビーム径を変化させた場合

ビーム径が大きい方がより強い発光がみられる（第 4 図b）。ただし、その変化があまりない場合がある（第 6 図b）。しかし、この場合もスペクトルパターンは基本的に同じである。

d. スポットモードでビーム径一定の場合のプ

ローブ電流を変化させた場合

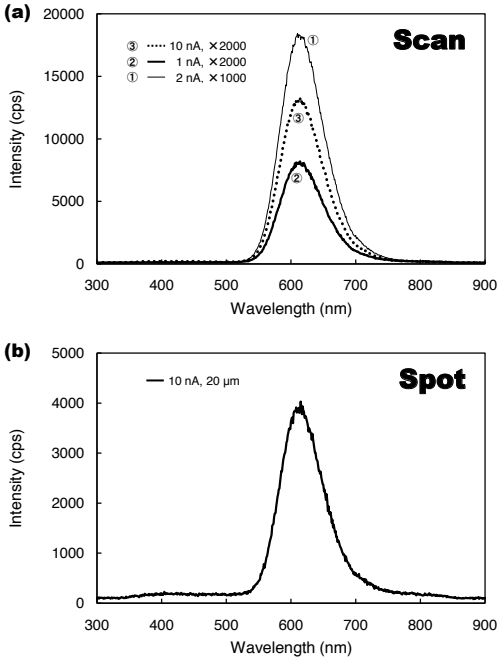
プローブ電流が大きいほど高い発光強度が得られ、ペリクレースの場合にその傾向が明瞭である（第 6 図b）。含マンガン方解石の場合にも同じことが認められるものの、その変化はペリクレースの場合ほど大きくない（第 4 図b）。いずれの場合も、それらのスペクトルパターンの違いはほとんどない。ただし、スポットサイズが小さい場合（5 μm）、電流値を若干増やしても強度にほとんど変化は見られない（第 4 図b、第 6 図b）。

e. 測定モード（プローブ電流一定の場合）の違いによる CL スペクトルの比較

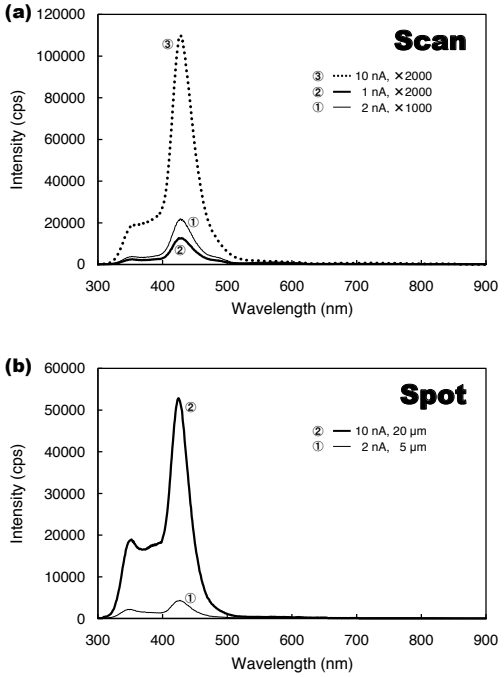
スキャンモードでの測定強度が圧倒的に高く、逆に言うとスポットモードにおける測定強度はスキャンモードに比べて圧倒的に低い（第 4 図、第 6 図）。しかし、スペクトルパターンに関しては基本的な変化はなく、両者は同じ特徴を示している。

2）加速電圧＝ 15kV の場合

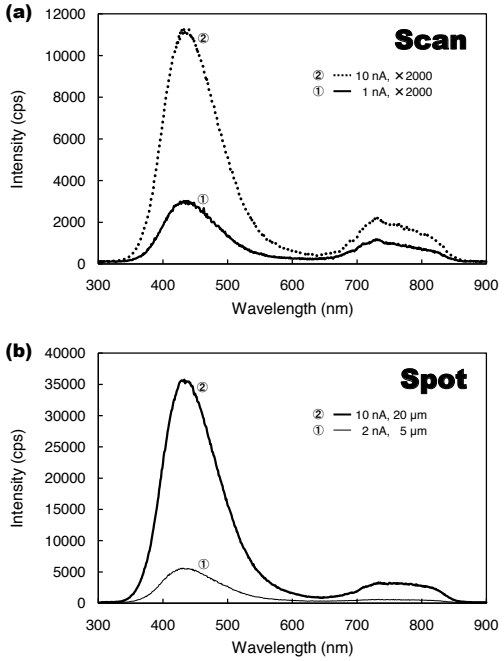
プローブ電流 1 nA ～ 20nA、スリット幅 3 mm、スポットモード（ビーム径 5 μm ～ 20μm 可変）またはスキャンモード（倍率 1,000 または 2,000）により得られた CL スペクトルを 3 種類の標準試料ごとに、第 7 図～第 9 図に示す。20kV の場合と比較すると、15kV の場合にはいずれの測定条件でも発光強度が低いものの、条件を変化させた場合の強度変化の傾向は 20kV の場合と基本的に同じである。すなわち、20kV での測定ほど体系的な結果が得られているわけではないが、前記 1）の a. ～ e. の結果に整合的である。また、得られたスペクトルパターンはいずれも基本的に同じである。得られたスペクトルパターンを 20kV の場合と比較すると、含マンガン方解石（第 4 図と第 7 図）とペリクレース（第 6 図と第 9 図）についてはほとんど同じである。ホタル石については、400nm 付近のピークパターンに違いが認められる。これらを詳しく見ると、15kV 測定での分離した少なくとも二つのピーク（350nm と 425nm）が、20kV 測定では 390nm 付近の幅広い一つのピークになっていることがわかる。さらに、発光強度も 20kV での測定値の方が低く



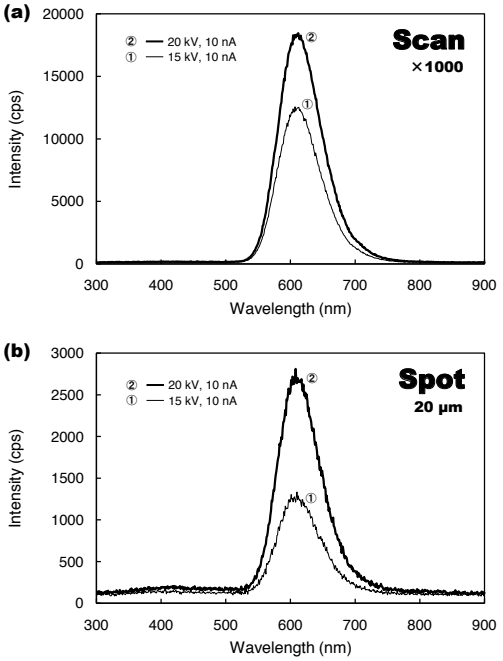
第 7 図. マンガン方解石についての標準測定条件での各スペクトルのパターン比較図 .
a: スキャンモード，b: スポットモード.



第 8 図. ホタル石についての標準測定条件での各スペクトルのパターン比較図 .
a: スキャンモード，b: スポットモード.



第 9 図. ペリクレースについての標準測定条件での各スペクトルのパターン比較図 .



第 10 図. スリット幅 1mm における含マンガン方解石 CL 標準試料についての測定スペクトル比較図.
a: スキャンモード, b: スポットモード.

なっていると判定できる。したがって、この結果から、このホタル石については 15kV での測定が適している。

3）スリット幅 1 mm の場合

マンガン方解石を対象にした測定結果を、第 10 図に示す。ただし､測定数は上記 1 ）の a. の場合に比べて極端に少ない。

加速電圧 20kV の場合も 15kV の場合も、測定した範囲では、当然のことながら、3 mm の場合に比べて発光強度は約半分以下まで低くなっている。たとえば、20kV･10nA･倍率 1,000 の場合スリット幅 3 mm では約 45,000cps である（第 4 図 a）が、同条件スリット幅 1 mm では約 19,000cps である(第 10 図 a)。また、15kV・10nA・ビーム径 20 の場合スリット幅 3 mm では約 4,000cps である（第 7 図 b）が、同条件スリット幅 1 mm では約 1,300cps である（第 10 図 b)。スリット幅が短いほど得られる発光強度は低いものの、スペクトルの波長分解能は良くなるはずであるが、今回の測定の場合それほどではなかった。この点については、今後のさらなる検討が必要である。一方、スペクトルピーク位置に変化はみられない。

田上産長石試料による測定条件検討

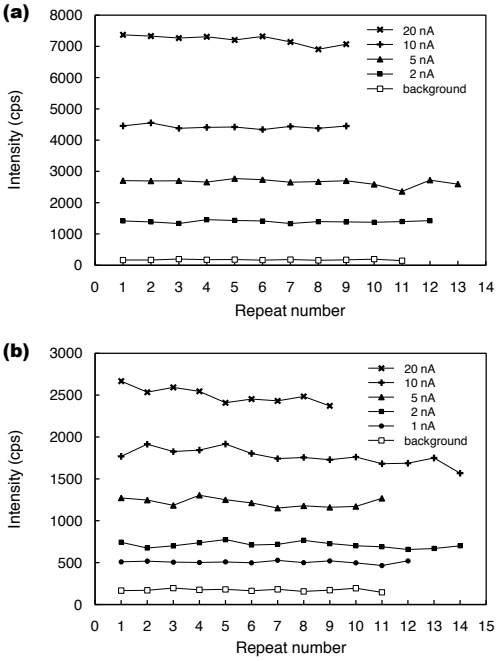
1）CL 強度の電子線照射時間による変化

a. 特定波長での時間変化

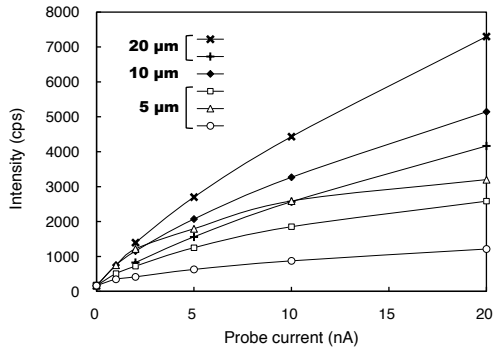
CL 強度の電子線照射時間による変化を知るために､田上産アルカリ長石（パーサイト）（河野ほか , 2008；河野ほか, 2011）について検討した。

田上長石は、これまでに筆者たちが調べた範囲では非常に弱い CL 発光をする試料である。この試料について CL 発光強度の異なるいくつかの箇所に対して、特定波長（445nm）での CL 強度の変化を計測した。加速電圧は 15kV と一定であるが、ビーム径は場所ごとに 1 μm・5 μm･10μm･20μm と変化させた。これにより、測定領域に対するビーム径の変化とプローブ電流の変化との二つのパラメーターの変化について CL 強度対応因子を検討したことになる。その結果の一部を、第 11 図（a, b）に示す。これらの測定に当たっては、同じ分析箇所について、測定毎にプローブ電流を低い方から高い方に順に変えて、CL 強度の経時変化をモニター

から読み取って記録した。各電流値での繰り返し測定における計数値読み取りには数分を要している。これらの結果から、この範囲の時間経過では、プローブ電流 10nA 程度までは発光強度の減衰現象はさほど認められない（測定中電子プローブを継続照射している）ことがわかる。プローブ電流 20nA の条件では、電子線照射時間が長くなると発光強度の減小が認められる。



第 **11** 図. 田上マントル長石（アルカリ長石：パーサイト）について同一場所・連続電子線プローブ照射による計測ごと順次プローブ電流を増加させた場合の発光強度の計測記録.
a: スポットサイズ 20μm, b: スポットサイズ 5 μm.



第 **12** 図. 田上マントル長石について同一場所・連続電子線プローブ照射での計測ごとに順次プローブ電流を増加させた場合の電流値と発光強度との関係.

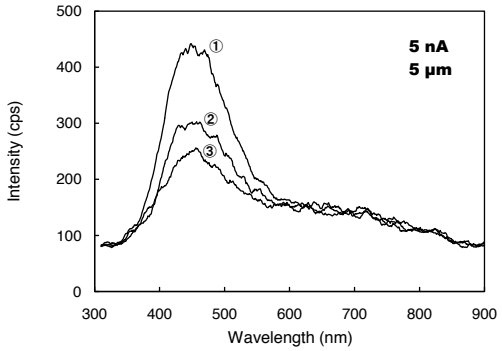
なお、この時間経過による発光強度の減小は、後述する田上長石についての同一場所・同一条件での複数回のスペクトル測定を行った場合においても認められる。ただし、スペクトルパターンの変化はほとんどない。

上記計測をビーム径 5 μm と 10 ～ 20μm でそれぞれ行った 3 領域合計 6 領域の結果から得られたプローブ電流と発光強度との関係を、第 12 図に示す。いずれの場合も明瞭な直線的比例関係は認められないが、一方、発光強度の極端な頭打ち（飽和）は起こっていないようである。20μm ビーム径の場合には、発光強度はプローブ電流に対して比較的良い比例関係を示す。5 μm ビーム径の場合にも、傾斜は緩い（発光強度の増加は少ない）がプローブ電流の増加とともに発光強度の増加が認められ、この範囲での測定には支障はないと考えられる。

b. スペクトルの時間変化

本システムによる CL スペクトルの測定は、1 回につき約 8 分の時間を要する。したがって、同じ箇所を同一条件で 2 回目の測定を行うためには、いくつかの機器の操作やデータ処理に要する時間も必要なため、約 10 分の時間がかかる。このような制約条件下で、同一箇所・同一条件での 2 回目ないしは 3 回目のスペクトル測定を連続して行い得られたスペクトルパターンの変化の一例を、第 13 図に示す。

この結果から、連続してスペクトル測定回数を増やしていくと、ピーク強度は低下することがわかる。しかし、その減少（減衰）の程度は



第 **13** 図. 同一場所・同一測定条件での連続しての複数回測定によるスペクトル比較図（スポットモード）. 2 回目・3 回目となるにつれ、青領域での発光強度が下がっている.

測定箇所の違いにより異なる。また、同じく第13図から分かるように、発光強度の強い波長領域と弱い領域では、減少の程度に異なる傾向が認められる。すなわち、もともと発光強度の弱いブロードなピークでは、減衰の程度が小さい。この長時間プローブ照射による発光強度の減衰は、微細組織ごとにあるいは測定条件ごとに異なる可能性があり、スペクトル形状の変化を伴う場合もあり得る。

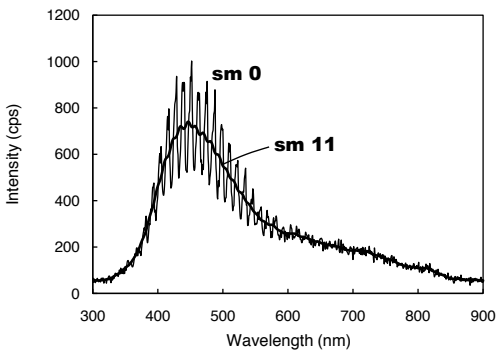
議論とまとめ

1）CL 標準試料の CL 測定結果について

CL 標準試料について測定条件を変化させて得られたスペクトル測定結果に基づけば、1,000 ～ 2,000 の倍率でスキャンモードにおいてプローブ電流値を 1 nA ～ 20nA に設定して測定すれば、本システムにより適正な CL スペクトルを求められることがわかる。発光強度の利得にはスキャンモードが有利と考えられるが、発光強度の低下はあるもののスポットモードでの測定は、スキャンモードの場合と比べスペクトルパターンの形状やピーク位置等に変化は認められず、微少部の分析に十分適応可能である。スキャンモードとスポットモードでの発光強度の違いについては，温度消光の可能性も考えられるが、電流密度等の他の要因も介在しているのかもしれない。温度消光は、電子プローブ照射により照射領域が加熱されるため発光強度が減少する現象である（塚本、1994；高橋、2003）。しかし、それが著しくない場合やさらには温度増光が起こる場合もある（西戸､私信）。スキャンモード測定において倍率を変化させた場合の発光強度の応答を、温度消光が要因として考えるならば、含マンガン方解石のパターンは整合的かもしれない。一方、逆のパターンを示したホタル石とペリクレースについては、温度変化以外の要因も考えられる。また、鉱物の種類や発光因子の含有量、結晶構造の状態、特に結晶場の変化で、温度消光過程が変わり得るなど複雑である。

2）田上マントル長石の CL 測定結果について

一般に、鉱物はミクロンオーダーの微細組織を有しているため，スキャンモードでの広領域（1,000 ～ 2,000 倍）での測定が困難な場合も多い。スキャンモードでも高倍率（10,000 倍～ 20,000 倍）であれば、目的の箇所のスペクトル測定を行うことも可能と考えられ、実際にそのような設定で測定をところ、非常に S/N 比の悪いパターンが得られることが多かった（スムーズィングを行えば解析可能）（第 14 図）。また、本 EMPA 装置によるスキャン測定ではオーバースキャンと呼ばれる現象が起きている（走査像観察領域周辺部での像の歪みを防ぐための措置）ため、実際の測定領域を特定することが困難な場合がある。そのような事情を考えると、顕微鏡サイズの微細組織を有する田上マントル長石に対して、スキャンモード測定は適切ではなく、スポットモードによる測定が必須である。ちなみに、長石の CL 研究に新たな分析方法を提示した Kayama et al.（2010）は、複雑な微細組織を有するバルマセーダ・アルカリ長石に対してスポットモード測定（1 μm ビーム径）で得られた結果を CL スペクトル解析に用いている。



第 14 図. 高倍率スキャンモードでの CL スペクトルの一例. sm はスムーズィングの英語略であり、数字はその回数.

電子線を試料に照射すると、照射時間とともに電子が物質に対し電離、イオン拡散や発熱などの相互作用を起こすため CL 発光に変化を生じさせることがある。一般的には、電子線の長時間照射によって、CL 発光強度の減衰が起こる。その要因は、既に述べた温度消光の他にも、電子線による一価の陽イオン H^+, Li^+ 及び Na^+ や electron-hole の拡散、さらには構造の破壊

や変化等が考えられる（ジルコン（Nasdala et al., 2002）とシリカ鉱物（Kayama et al. 2009）について詳述されている）。第 12 図と第 13 図に示される関係は、これらの要因が関係しているとして理解することが可能である。また、スキャンモードでは倍率が低い場合に発光強度が強く、スポットモードではビーム径が大きい場合に発光強度が強いのも、これらの要因によると示唆される。この問題を解決するためには、短時間でスペクトル測定を行うことができる CCD スペクトル測定装置が有効であろう（Lee et al., 2007）。しかし、この Lee et al.（2007）が使用した hyperspectral CL mapping EMPA は、筆者たちが知る限り、世界的には今のところ唯一のものであり、これまでの CL のスペクトル測定装置としては、本システムと同様の光電子増倍管と回折格子を基本にした機器が一般的である。このような従来型の装置により得られたスペクトルには、電子線照射による CL 強度変化の問題は共通に内在している。温度消光の問題を解消するためには試料冷却装置が使用されている（たとえば、奥村ほか、2002, 2003）が、一般的ではない。本装置の場合も試料冷却等の対応は現在のところ不可能である。一方、既に述べたように、温度増感の場合も含めて試料温度変化が CL 発光に及ぼす効果およびメカニズムは不明なことが多く今後の研究課題である。

したがって、本装置での CL 解析時の時間経過による強度減衰の問題は以下のように整理できる。本装置による CL スペクトルの測定は、１回につき約 8 分の時間を要する。CL スペクトル測定の際には、短波長から長波長への移動で測定が行われるので波長により計測までに掛かる時間が異なるため、短波長側（青色発光領域）と長波長側（赤色発光領域）で複数の要因による異なる消光現象が起きている可能性がある。この問題は各波長での計測時間を短くするとか繰り返し測定を行う等の工夫によりある程度は軽減できる可能性があるが、測定法上の制約から基本的には克服できない。一方、既に述べたように同一箇所について繰り返し測定を行って得られたスペクトルパターンはほぼ同じである。したがって、本装置での CL スペクトル測定を測定前のビーム照射時間を極力短縮し同一試料ごとに同一条件で行えば、発光強度減衰等の問題を少しでも軽減した結果が得られると考えられる。

具体的な測定条件は、個々の鉱物種ごとに検討すべき問題であるが，一般的には次のような課題を考慮する必要がある。原理的にはプローブ電流の強度と CL 発光強度の間には比例関係が認められるはずなので、CL 発光強度を得るためにプローブ電流を大きくすることが考えられるが、大きくすれば良いというものではない。すなわち、照射電流値が大きくなり熱損傷の現象が起こる（高橋 , 2003）と、発光強度の減小が起こる。それに、放射線損傷の効果も加わればさらに減小する。しかし、逆に低加速電圧・低電流での測定の場合、得られる CL 強度は S/N 比は相対的に小さくなることもあり望ましくない。したがって、このような問題を克服するためにも、適正な加速電圧の選択及び適正なプローブ電流の選択が必要である。

以上のようなことから、CL 発光の弱い田上長石試料に対しては、ある程度のプローブ電流を選択する必要がある。しかし、一方、適正な電流値を越えると、ピーク強度の頭打ち現象（飽和）が起こる可能性があり、この場合は正しいスペクトルパターンが得られない。この要因として、測定装置の機械的要因や測定対象物質（鉱物）の発光特性等も考えられるが、既に言及した温度消光の影響は大きいであろう。したがって、このような飽和現象の起こらない適正なプローブ電流値を選択する必要がある。今回の田上マントル長石についての試験的測定結果をまとめれば、加速電圧 15kV、プローブ電流 1 ～ 20nA、ビーム径 5 ～ 20μm, スリット幅（1 ～）3 mm の条件で測定すれば、スキャンモード・スポットモードのいずれにおいても、基本的には同じスペクトル特性をもった CL 情報を得ることができる。このことから、この範囲で状況に応じて測定条件を選択して計測すれば得られた CL スペクトルには基本的問題がないと考えられる。最後に、以上述べてきたことから自明であるが、いかなる鉱物であれ測定条件、試料温度、ならびに電子線の影響等を十分に考慮したうえで実際の CL 測定を行うべきであること

を付言したい。

謝　　辞

本報をまとめる上で、岡山理科大学・総合情報学部の西戸裕嗣教授及び日本電子（株）の能登谷智史主幹研究員には、多岐にわたる問題について逐一ご教示をいただいた。また、西戸先生には、貴重な CL 標準試料を貸与していただくとともに、原稿を大きく改善する多くの貴重なご指摘をいただいた。能登谷氏にも、原稿の多くの不備な点をご指摘いただいた。さらに、京都大学・堤　久雄氏には、薄片を製作していただいた。なお、本稿を準備するに当たって、滋賀大学基盤研究助成費の援助を受けることができた。以上の方々及び種々の困難な状況の中で本装置を新規導入することにご尽力いただいた関係各位に深甚なる謝意を表したい。これからの本装置の活用を願って、本稿を問題のないようにまとめたつもりであるが、不本意ながら不備あるいは誤謬があれば、著者―特に筆頭著者―の責任であることを付記するとともに本装置を活用した研究の発展を今後に託したい。

引用文献

Dempster, T.J., Jenkin, G.R.T. and Rogers, G.（1994）Origin of rapakivi texture. Journal of Petrology, 35, 963–981.

Finch, A. and Walker, F.D.L.（1991）Cathodoluminescence and microporosity in alkali feldspar from Blo Mane So perthosite, South Greenland. Mineralogical Magazine, 55, 583–589.

Finch, A. and Klein, J.（1999）The causes and petrological significance of cathodoluminescence emissions from alkali feldspars. Contributions to Mineralogy and Petrology, 135, 234–243.

Ginibre, C., Worner, G. and Kronz, A.（2002）Structure and dynamicsof the Laacher see magma chamber（Eifel, Germany）from major and trace element zoning in sanidine; A cathodoluminescnece and electron microprobe study. Journal of Petrology, 45, 2197–2223.

Götze, J.（2000）Feldspar minerals. In Cathodoluminecsnece microscopy and spectroscopy in applited mineralogy（by Götze, J.）. Technische Universitat Bergakademie Friberg, 42–74.

Götze, J, Krebetchek, M. R., Harbermann, D. and Wolf, D.（2000）High-resolution cathodoluminescence studies of feldspar minerals. In Cathodoluminescence in geosciences（Eds. Pagel, M., Barbin, V., Blanc, Ph. An Ohnenstetter, D.）, Springer-Verlag, 245–270.

池永　勝・西戸裕嗣・蜷川清隆（2000）カソードルミネッセンス走査電子顕微鏡（CL-SEM）の性能及び分析条件．岡山理科大学自然科学研究所報告，26, 61–75.

鹿山雅裕（2007）アルカリ長石のカソードルミネッセンス及びその地球科学への応用．岡山理科大学自然科学研究所報告，33, 65–74.

鹿山雅裕・西戸裕嗣（2008）斜長石のカソードルミネッセンス及びその地球科学への応用．岡山理科大学自然科学研究所報告，34, 27–38.

Kayama, M., Nishido, H. and Ninagawa, K.（2009）Cathodoluminescence characterization of tridymite and cristobalite: Effects of electron irradiation and sample temperature. American Mineralogist, 94, 1018–1028.

Kayama, M., Nakano, S. and Nishido, H.（2010）Characteristics of emission centers in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution. American Mineralogist, 95, 1783–1795.

鹿山雅裕・奥村　輔・西戸裕嗣・蜷川清隆（2005）MiniCL カソードルミネッセンス画像システムの鉱物科学への応用．岡山理科大学自然科学研究所報告，31, 43–57.

河野俊夫・中野聰志・下林典正（2008）滋賀県・田上花崗岩体小ペグマタイト産のマントル長石の形成過程．地質学雑誌，114, 9, 435–446.

河野俊夫・中野聰志・牧野州明・鹿山雅裕・西戸裕嗣（2011）携帯型 CCD 分光器を用いたアルカリ長石の蛍光スペクトル．岩石鉱物科学，40, 6, 195–198.

Krbetschek, M.R, Götse, J., Irmer, G., Rieser, U. and Trautmann, T.（2002）The red luminescence emission of feldspar and its wavelength dependence on K, Na, Ca-composition. Mineralogy and Petrology, 76, 167–177.

Lee, M.R., Parsons, I., Edwards, P.R. and Martin, R.W.（2007）Identification of cathodoluminescence activators in zoned alkali feldspars by hyperspectral imaging and electron-probe microanalysis. American Mineralogist, 92, 243–253.

Lee, M.R., Martin, R.W., Cowan T.C. and Edwards, P.R.（2005）Imaging of cathodoluminescence zoning in calcite by scanning electron

microscopy and hyperspectral mapping. Journal of Sedimentary Research, 75, 313–322.

MacRae, C.M. and Wilson, N.C. (2008) Luminescence database I–Minerals and materials. Microsciences and microanalysis, 14, 184–204.

Mariano, A. N. (1988) Some further geological applications of cathodoluminescence. In Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman Ltsd., London, UK, 94–123.

Marshall, D.J. (1988) Cathodoluminescence of geological materials. 146pp. Unwin Hyman Ltsd., London, UK.

Müller, A., Seltmann, R. and Behr, H.J. (2000) Application of cathodoluminescence to magmatic quartz in a tin granite—case study from the Schellerhau Granite Complex, Eastern Erzgebirge, Germany. Mineralium Deposita, 35, 169–189.

Müller, A., Kerkhof, A.M., Behr, H.J., Kronz, A. and Muller, M.K. (2010) The evolution of late=hercynian granites and rhyolites documented by quartz—a review. Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 100, 185–204.

Nakano, S., Akai, J. and Shimobayashi, N. (2005) Contrasting Fe-Ca distributions and related microtextures in syenite alkali feldspar from the Patagonian Andes, Chile. Mineralogical Magazine, 69, 521–535.

Nasdala, L., Lengauer, C. L., Hanchar, J. M., Kronz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A. K. and Seydoux-Guillaume, A. (2002) Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. Chemical Geology, 191, 121–140.

奥村　輔・西戸裕嗣・蜷川清隆（2002）試料温度制御による鉱物のカソードルミネッセンス測定. 岡山理科大学自然科学研究所報告，28, 11–18.

奥村　輔・西戸裕嗣・蜷川清隆（2002）石英の低温ルミネッセンス測定. 岡山理科大学自然科学研究所報告，29, 13–25.

Parsons, I., Steel, D.A., Lee, M.R. and Magee, C.W. (2008) Titanium as a cathodoluminescence activator in alkali feldspar. American Mineralogist, 93, 875–879.

Rae, D.A. and Chambers, A.D. (1988) Metasomatism in the North Qoroq centre, South Greenland; cathodoluminescence and mineral chemistry of alkali feldspars. Transactions of Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences, 79, 1–12.

Słaby, E., Götze, J., Worner, G., Simon, K., Wrzalik, R. and Smigielski, M. (2008) K-feldspar phenocrysts in microgranular magmatic enclaves: A cathodoluminescence and geochemical study of crystal growth as a marker of magma mingling dynamics. Lithos, 105, 85–97.

Smith, J.V. and Stenstrom, R.C. (1965) Electron-excited luminescence as a petrological tool. Journal of Geology, 73, 627–635.

塚本　斉（1994）ルミネッセンス顕微鏡・分光分析を利用した岩石・鉱物の研究. 地質ニュース，474, 46-54.

高橋秀之 (2004) EPMA/SEM における試料損傷について. 表面科学，25, 224–231.

高倉　優・能登谷智史・高橋秀之（2001）EPMA におけるカソードルミネッセンスの応用. 日本電子ニュース，33-1, 33–37.

Walker, G. (1985) Mineralogical applications of luminescence techniques. In Chemical bonding and spectroscopy (Eds. Berry, F.J. and Vaughan, D.J.), Chapmann and Hall, London, 103–140.

アブストラクト

2010 年度滋賀大学教育学部に新規導入・設置された電子線マイクロライザー（EMPA: JEOL JXA8230）には、カソードルミネセンス（CL）分析装置が付属している。この CL 装置は高圧電源部・光電子増倍管・回折格子・波長駆動ユニットから構成され、実際の分析作業は EMPA 本体 PC とは別個のデータ処理用 PC に組込まれた CL 解析用アプリケーション JMCL を通して行われる。鉱物―特にアルカリ長石―の CL スペクトル解析を適正に行うために、3 種の CL 用標準鉱物と田上ペグマタイト産マントルアルカリ長石を対象に、各種条件を変えて多数のスペクトルパターンが取得された。それらの比較検討結果に基づいて、本装置の CL スペクトル測定上の特性が明らかにされ、CL 発光の弱い田上アルカリ長石について適正なスペクトル取得を行うための測定条件が明らかにされた。